










Mass spectrometric high-frequency quadrupole cage with superposed multipole fields.

Publication number:	DE4017264 (A1)	Also published as:	
Publication date:	1991-12-19		DE4017264 (C2)
Inventor(s):	FRANZEN JOCHEN DR [DE] +		EP0459602 (A2)
Applicant(s):	BRUKER FRANZEN ANALYTIK GMBH [DE] +		EP0459602 (A3)
Classification:			EP0459602 (B1)
- international:	H01J49/42; H01J49/34; (IPC1-7): G01N27/62; H01J49/02; H01J49/42		EP0459602 (B2)
- European:	H01J49/42D5		US5170054 (A)
Application number:	DE19904017264 19900529	<< less	
Priority number(s):	DE19904017264 19900529	Cited documents:	
			US4882484 (A)
			EP0336990 (A1)
			EP0270232 (A1)

Abstract not available for DE 4017264 (A1)
 Abstract of corresponding document: **EP 0459602 (A2)**

An ion cage mass spectrometer, also known as a quistor or ion trap, having an annular electrode and two end-cap electrodes, voltage supplies for generating an ion-storing RF quadrupole field, means for generating ions of the substances which are to be investigated by mass-spectrometric means inside or outside the ion cage, if appropriate, means for introducing the ions into the ion cage, means for detecting those ions which emerge from the ion cage, characterised in that the exact quadrupole potential $P_q = (A_2/4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$ has superposed on it, by special shaping of the electrodes, exactly or approximately, a six-pole potential $P_s = (A_3/4z_0^3) * (3r^2 - z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$, or an eight-pole potential $P_8 = (A_4/4z_0^4) * (r^4 - 8r^2z^2 + 3z^4) * [U - V \cos(\omega t)]$, or a linear combination of the two, where r = distance from the z -axis, z = distance from the plane $z = 0$, z_0 = distance of an end cap from the centre $z = 0$, A_2 = intensity of the quadrupole field, A_3 = intensity of the six-pole field, A_4 = intensity of the eight-pole field, U = value of the DC voltage V = peak value of the AC voltage, ω = angular frequency of the AC voltage, t = time.

~~~~~  
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ② Offenlegungsschrift ⑩ DE 40 17 264 A 1

⑤ Int. Cl. 5:  
H 01 J 49/42  
H 01 J 49/02  
G 01 N 27/62

② Aktenzeichen: P 40 17 264.3  
② Anmeldetag: 29. 8. 90  
④ Offenlegungstag: 19. 12. 91

DE 40 17 264 A 1

⑦ Anmelder:

Bruker - Franzen Analytik GmbH, 2800 Bremen, DE

⑧ Vertreter:

Boehmer, A., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Stahlberg, W.,  
Rechtsanw.; Hoormann, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 2800  
Bremen; Goddar, H., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.;  
Liesegang, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000  
München; Kuntze, W., Rechtsanw., 2800 Bremen;  
Eitner, E., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München;  
Kouker, L., Dr., Rechtsanw., 2800 Bremen

⑨ Erfinder:

Franzen, Jochen, Dr., 2800 Bremen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Massenspektrometrischer Hochfrequenz-Quadrupol-Käfig mit überlagerten Multipolfeldern

⑤ Ionenkäfig-Massenspektrometer, auch Quistor oder Ionenfalle genannt, mit einer Ringelektrode und zwei Endkappelektroden, Spannungsversorgungen zur Erzeugung eines ionenspeichernden HF-Quadrupolfeldes. Mitteln zur Erzeugung von Ionen der massenspektrometrisch zu untersuchenden Substanzen innerhalb oder außerhalb des Ionenkäfigs, gegebenenfalls Mitteln zur Einführung der Ionen in den Ionenkäfig, Mitteln zum Nachweis solcher Ionen, die aus dem Ionenkäfig austreten, dadurch gekennzeichnet, daß dem exakten Quadrupol-Potential

$$P_0 = (A_2/A_0^2) \cdot (r^2 + 2z^2) \cdot [U - V \cos(\omega t)]$$

durch besondere Formgebung der Elektroden exakt oder näherungsweise ein Sextupol-Potential

$$P_2 = (A_3/A_0^3) \cdot (3r^2 + 2z^2) \cdot [U - V \cos(\omega t)],$$

oder ein Oktupol-Potential

$$P_4 = (A_4/A_0^4) \cdot (r^4 + 8r^2z^2 + 3z^4) \cdot [U - V \cos(\omega t)],$$

oder eine Linearkombination aus beiden überlagert ist, mit

r = Abstand von der z-Achse,

z = Abstand von der Ebene z = 0,

z<sub>0</sub> = Abstand einer Endkappe vom Zentrum z = 0,

A<sub>2</sub> = Stärke des Quadrupolfeldes,

A<sub>3</sub> = Stärke des Sextupolfeldes,

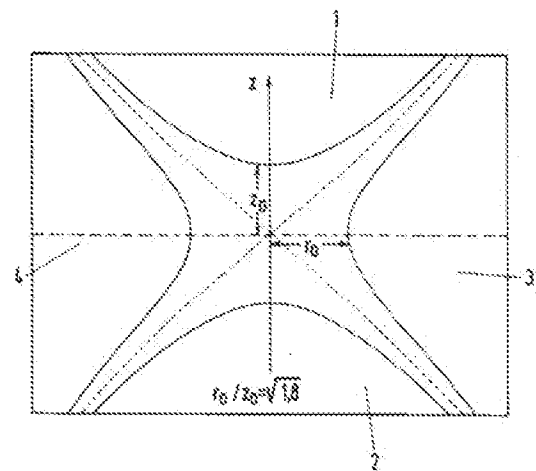
A<sub>4</sub> = Stärke des Oktupolfeldes,

U = Wert der Gleichspannung,

V = Scheitelwert der Wechselspannung,

ω = Kreisfrequenz der Wechselspannung, und

t = Zeit.



DE 40 17 264 A 1

Die Erfindung betrifft ein Ionenkäfig-Massenspektrometer, einen Quistor, eine Ionenfalle oder dergleichen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 und 6.

Aus der DE-PS 9 44 900 ist ein Massenspektrometer bekannt, bei dem die Elektroden so angeordnet sind, daß die Oberflächen der Ringelektrode und der Endkappenelektroden ein einteiliges Drehhyperboloid bzw. ein zweiteiliges Drehhyperboloid bilden, wobei die Endkappenelektroden leitend miteinander verbunden sind und zwischen der Ringelektrode und den Endkappenelektroden eine zeitlich veränderliche Spannung angelegt ist. Wenn zwischen der Ringelektrode und den Endkappenelektroden ein Potential  $U + V \sin(\omega t)$  erzeugt wird, bleiben Ionen, deren spezifische Ladung  $e/m$  in einem bestimmten Bereich liegt, zwischen den Elektroden, während die anderen auf die Elektroden auftreffen. Die Überlagerung von Gleich- und Hochfrequenzfeld bei derartigen Massenspektrometern wird Quadrupol-Speicherfeld genannt. Die Ionenbewegung bildet hierbei in guter Näherung eine räumliche Überlagerung zweier unabhängiger harmonischer Oszillatoren. In dem hierdurch gebildeten Ionenkäfig oszillieren die Kräfte des Speicherfeldes, welches auf die Ionen wirkt. Dabei erfüllt die über die halbe sogenannte Säkularperiode integrierte Kraft näherungsweise die Bedingung eines harmonischen Oszillators, so daß ein solches System auch pseudoharmonischer Oszillator genannt wird. Zwei derartige pseudoharmonische Oszillatorsysteme bilden den vorgenannten Ionenkäfig, der auch als Quistor oder Ionenfalle bezeichnet wird (zur Terminologie: Dawson, "Quadrupole Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam, 1976; Mahrs/Hughes "Quadrupole Storage Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, New York, 1989). Die beiden pseudoharmonischen Oszillatorsysteme des Quistors bestehen dabei aus einem zylindersymmetrischen System, welches unabhängig von der Koordinate in Richtung der Zylinderachse (z-Achse) dasselbe Verhalten zeigt, und einem Ebenensystem, dessen Verhalten unabhängig vom Abstand  $r$  von der Zylinderachse ist.

In beiden pseudoharmonischen Oszillatorsystemen, also in  $r$ - und  $z$ -Richtung, schwingen die Ionen mit sogenannten "Säkularfrequenzen", die voneinander vollständig unabhängig sind. Die Säkularfrequenzen können nach bekannten Formeln bestimmt werden. Da die Säkularfrequenzen in  $r$ - und in  $z$ -Richtung und die Speicherfrequenz nur in seltenen Situationen einen gemeinsamen Teiler haben, werden die Bewegungsbilder der Ionen in der Regel sehr kompliziert.

Ein Ionenkäfig kann als Massenspektrometer benutzt werden. Das bekannte Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht darin, die Anteile der Ionen mit verschiedenen Massen relativ zueinander festzustellen. Dazu wendet man sogenannte Scan-Verfahren an, die festzustellen, dazu wendet man sogenannte Scan-Verfahren an, die die Messung der verschiedenen Ionensorten durch Variation von Meß- oder Filterbedingungen zeitlich nacheinander durchführen. Für den Ionenkäfig sind verschiedene Scanverfahren bekannt.

An dieser Stelle ist jedoch nur das Verfahren der massenselektiven Ejektion der Ionen aus dem Käfig interessant. Dazu werden die Ionen aufeinanderfolgender Massen zeitlich aufeinanderfolgend aus dem Käfig ejiziert und einem Nachweisystem zugeführt, so daß die Meßsignale der Ionen in bekannter Weise zu einem Massenspektrum verarbeitet werden können.

Die massenselektive Ejektion kann, wie bisher bekannt, auf drei verschiedene Weisen erfolgen. Erstens kann man die Ionen dadurch ejizieren, daß man die Speicherbedingungen im Ionenkäfig so ändert, daß die Ionen Masse für Masse über den Rand des Stabilitätsbereiches hinausgeraten, instabil werden, und den Ionenkäfig verlassen ("Massenselektiver Instabilitäts-Scan", US-PS 45 40 884). Zweitens kann man die Säkularfrequenz aufeinanderfolgender Ionenmassen durch eine äußerlich anzulegende Hochfrequenz-Spannung so anregen, daß sie in Resonanz Bewegungs-Energie aufnehmen und so den Käfig verlassen ("Massenselektiver Resonanz-Scan durch Anregungs-Frequenz", US-PS 47 36 101). Und drittens kann man die Ionen in eine geräte-eigene nichtlineare Resonanz-Bedingung hineinführen, in der sie Bewegungs-Energie aufnehmen und den Käfig verlassen ("Massenselektiver Scan durch nichtlineare Geräte-Resonanz", US-PS 48 82 484).

Bei allen Anwendungen des Ionenkäfigs als Massenspektrometer, ist es wünschenswert, daß der Ejektionsprozeß von nichtspezifischen Ionen möglichst schnell erfolgt.

Aus der US-PS 48 82 484 ist bereits ein Massenspektrometer der gattungsgemäßen Art bekannt, bei dem die nichtlinearen Resonanzen eines dem Quadrupolfeld überlagerten Oktupolfeldes zur Beschleunigung des Erstrelens des Massenspektrums verwendet werden. Ein allgemein gültiger Hinweis auf die Struktur und Form der Multipolfeldüberlagerung des Quadrupolfeldes ist dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

Der bekannte Quadrupol-Käfig kann nicht nur zur Identifizierung von einzeln zugeführten Substanzen anhand ihrer Primärspektren verwendet werden, sondern kann auch durch Tandem-Massenspektrometrie, wobei Tochterionenspektren erzeugt werden, zur Identifizierung von Gemischkomponenten herangezogen werden. Dabei wird zunächst eine Ionensorte, die Eltern-Ionen, ausgewählt; alle anderen Ionensorten werden aus dem Käfig entfernt. Dann wird das Eltern-Ion durch Kollision mit einem dafür in dem Käfig eingeführten Gas fragmentiert. Dazu muß das Eltern-Ion beschleunigt werden, um die Kollisionsenergie über den Schwellenwert für das Fragmentieren zu erhöhen. Am einfachsten ist es, Ionenoszillation in  $z$ -Richtung durch eine Wechselspannung zwischen den Endkappenelektroden anzuregen, die in Resonanz mit der entsprechenden Säkularfrequenz ist.

Allerdings ist die Anregung bei den bekannten Quadrupol-Käfigen kritisch. Im Quadrupolfeld wächst die Amplitude der Säkularbewegung linear mit der Zeit, und schließlich werden die Ionen mit den Endkappenelektroden zusammenstoßen. Es ist eine Feinabstimmung zwischen einer niedrigen Anregungsspannung und einer hohen Kollisionsgasdicke erforderlich, wobei eine Ausbeute von etwa 30 bis 50% am Tochterionen erreicht werden kann; der Rest der Eltern-Ionen geht verloren.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das gattungsgemäße Massenspektrometer dahingehend weiterzubilden, daß zur Erhöhung des Vermögens und der Nachweiskraft unter weiterer Auflösungs-Beschleunigung der Messung des Massenspektrums eine allgemeine Vorschrift für die zweckmäßige Art der Multipol-

überlagerung gegeben wird, wobei in Verwendung für die Tandem-Massenspektrometrie die Ionenverluste aus dem Spektrometer durch ungewollte Resonanzen reduziert und die Ausbeute bei stoßinduzierter Fragmentierung erhöht werden sollen.

Diese Aufgabe wird von einem Massenspektrometer der eingangs genannten Art durch die im Kennzeichen des Patentanspruches 1 aufgeführten Merkmale gelöst. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung nach dem Patentanspruch 1 sind Gegenstand der Unteransprüche.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß es gelingt, bei einer Multipolüberlagerung nach der Erfindung, sei es in mathematisch exakter Beschreibung oder nach der Näherungsformel des Patentanspruches 6, die zeitliche Verschmierung des Ejektionsvorganges zu verschärfen, wodurch das Erstellen des Massenspektrums beschleunigt wird. Weiterhin werden Ionenverluste reduziert und die Ausbeute an Tochterionen verbessert. Die Überlagerung z-unsymmetrischer Multipolfelder verschärft die Ejektion durch die dann auftretenden nichtlinearen Resonanzeffekte.

Es hat sich herausgestellt, daß es im allgemeinen nicht notwendig ist, Multipolfelder höherer Ordnung als Oktupolfelder dem Basis-Quadrupolfeld zu überlagern, obwohl dies grundsätzlich möglich ist und innerhalb des Erfindungsgedankens liegt. Erwähnt sei, daß das Auftreten von nichtlinearen Resonanzen und deren Folgeerscheinung von F.v. Busch und W. Paul in der "Zeitschrift für Physik" 164, Seiten 588 bis 594 (1961) beschrieben sind. Hier wird festgestellt, daß die durch Feldfehler hervorgerufenen nichtlinearen Resonanzen im Massenspektrometer so schwach ausgeprägt sind, daß sie dessen Funktionsfähigkeit nicht beeinträchtigen, lediglich zu einer Aufspaltung von Massenlinien im Spektrum führen können. Vorteilhafte Effekte der nichtlinearen Resonanzen werden nicht erkannt, so daß sich aus dieser Schrift nicht ableiten läßt, wie diese zu einer Verbesserung der Eigenschaften des Massenspektrometers führen könnten.

Die Oberflächenform der Elektroden wird bei der Erfindung so gewählt, daß sich der Effekt der gewünschten Multipolüberlagerung ergibt. Bei den mathematisch exakten Ausführungsformen der Erfindung werden die genauen Abmessungen der Elektroden durch die relative Stärke  $A_1$  des Sextupolfeldes bzw. die relative Stärke  $A_4$  des Oktupolfeldes in Bezug auf die Stärke  $A_2$  des Quadrupolfeldes festgelegt. Die Stärken des Sextupolfeldes bzw. des Oktupolfeldes in Bezug auf das Quadrupolfeld können zwischen annähernd 0% und 20% liegen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn der Anteil der überlagerten Felder zwischen 0,5% und 4,5% beträgt; besonders bevorzugt liegt der Anteil zwischen 1% und 3%.

Nach den erfindungsgemäß angegebenen Formeln können die Elektroden leicht so ausgeformt werden, daß man mathematisch exakte Überlagerungen des Quadrupolfeldes mit vorgegebenen Beiträgen des Oktupolfeldes bzw. des Sextupolfeldes erhält. Die Abweichungen durch die überlagerten Felder machen sich dabei hauptsächlich in den Außenbereichen des Spektrometerraumes bemerkbar, während im Bereich des Zentrums ein nahezu exaktes Quadrupolfeld vorliegt.

Angemerkt sei, daß die Fertigung von Elektroden nach der Vorschrift der Erfindung bei einer Ausführungsform, wie Sie Gegenstand des Patentanspruches 6 ist, durch sukzessives Hinzufügen von Termen höherer Ordnung in  $w$  durchgeführt wird, wenn einmal das Maß  $p_1$  für den Anteil des Oktupolfeldes, das Maß  $p_2$  für den Anteil des Sextupolfeldes bzw. der Korrekturanteil  $p_3$  des Oktupolfeldes vorgegeben sind. Es ist wiederum vorteilhaft, wenn  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$  zwischen einschließlich 0% und 20% liegen, wobei diese Größen jedoch nicht gleichzeitig den Wert 0 annehmen sollen, so daß auf jeden Fall ein Überlagerungstherm beiträgt.

Im folgenden ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die schematische Zeichnung im einzelnen erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1 den Längsschnitt durch Elektrodenanordnung eines Massenspektrometers gemäß der vorliegenden Erfindung, wobei ein Oktupolfeld als Multipolfeld höherer Ordnung einem Basis-Quadrupolfeld überlagert ist,

Fig. 2 einen Längsschnitt durch die Elektrodenanordnung, wobei ein Sextupolfeld überlagert ist, und

Fig. 3 einen Längsschnitt durch die Elektrodenanordnung, wobei sowohl ein Oktupol- als auch ein Sextupolfeld überlagert sind.

Fig. 1 zeigt die Anordnung zweier Endkappenelektroden 1, 2, die jeweils in einem Abstand  $z_0$  von der Äquatorebene 4 angeordnet sind. Das beschreibende Koordinatensystem ist so gewählt, daß die Äquatorebene 4 mit der Koordinatenebene  $z = 0$  zusammenfällt. Zwischen den Endkappenelektroden 1, 2 befindet sich eine Ringelektrode 3 derart, daß die gesamte Anordnung der Elektroden 1, 2, 3 axialsymmetrisch ist, wobei die Symmetrieachse mit der  $z$ -Achse des Koordinatensystems übereinstimmt. Der Abstand der Ringelektrode 3 vom Mittelpunkt  $z = 0$  in der Äquatorebene 4 wird mit  $r_0$  bezeichnet. Die Elektrodenanordnung ist so gewählt, daß  $r_0/z_0 = \sqrt{1/8}$  ist. Das durch die Elektrodenform erzeugte Oktupolfeld hat eine Stärke  $A_4/A_2$  von 2%, gemessen in der Äquatorebene 4 an der Ringelektrode 3. Durch das überlagerte Feld werden nichtlineare Kräfte sowohl in  $z$ -Richtung als auch in Abhängigkeit von  $r$ , dem Abstand von der  $z$ -Achse, erzeugt. Dadurch werden die Säkularfrequenzen von den Säkularamplituden abhängig und nehmen entweder zu oder ab. In beiden Fällen jedoch wird eine Resonanzkatastrophe der Säkularamplitude verhindert. Durch das Oktupolfeld verschiebt sich die anwachsende Säkularschwingung in der Frequenz und in der Phase und erreicht eine maximale Amplitude, wenn die Phasenverschiebung  $90^\circ$  beträgt, danach nimmt die Amplitude wieder ab. Daher übt das Oktupolfeld wie alle anderen "geradzahlig" Multipolfelder eine überraschend positive Wirkung aus. Nahezu alle Ionenverluste durch Resonanzeffekte werden verhindert, was auch immer die Resonanz verursacht haben mag.

Normalerweise störende Resonanzen können sein

- 1) Resonanzen zwischen den Endkappenelektroden 1, 2, die durch eine Anregungsfrequenz hervorgerufen werden,
- 2) nichtlineare Resonanzen aus Überlagerungen von gegenüber der Speicherfrequenz verschobenen Frequenzen oder hervorgerufen durch Multipolfelder, die durch ungenaue Anordnung der Elektroden erzeugt werden oder auch durch Oberflächenladungen auf den Elektroden.

Eine Ausnahme bildet lediglich die sogenannte Oktupol-Summenresonanz, bei der das Ion sowohl in r-Richtung als auch in z-Richtung Energie aufnimmt.

Mit der Elektrodenanordnung aus Fig. 1 gelingt es auch, die Nachteile des Standes der Technik bezüglich der Erzeugung von Tochterionen zu vermeiden. Wenn dem Basis-Quadrupolfeld ein Oktupolfeld überlagert ist, kann die Anregungsspannung so gewählt werden, daß die Eltern-Ionen niemals die Endkappenelektroden 1, 2 erreichen. Damit sind Ausbeuten an Tochterionen in der Größenordnung von 80 bis 100% der Eltern-Ionen möglich.

Ein Oktupolfeld, das die Resonanzreaktionen von Ionen normalerweise blockiert, kann dennoch positive Auswirkungen auf die Resonanzreaktion während eines Scan-Vorganges haben. Wenn die Säkularfrequenz die äußere Anregungsfrequenz erreicht, werden wegen der Kopplung von Säkularfrequenz und Säkularamplitude die Effekte aus der Zunahme der Abtastfrequenz und der Abnahme der Amplitude, kompensiert, wodurch das Ion aus dem Massenspektrometer ausgestoßen wird.

In Fig. 2 ist eine Elektrodenanordnung aus Endkappenelektroden 1, 2 und Ringelektrode 3 gezeigt, bei der die Elektroden so ausgeformt sind, daß dem Basis-Quadrupolfeld ein Sextupolfeld überlagert ist. Die Dimensionierung der Elektroden stimmt ansonsten mit derjenigen aus Fig. 1 überein, insbesondere ist wiederum  $r_0/z_0 = \sqrt{1/8}$ . Durch die punktierten Linien 5, 6 wird die entsprechende Elektrodenstruktur angedeutet, bei der ein reines Quadrupolfeld vorliegen würde. Es zeigt sich, daß Abweichungen nur in den Außenbereichen der Elektrodenanordnung auftreten, während sich im Inneren ein nahezu exaktes Quadrupolfeld ergibt. Durch die Überlagerung des Sextupolfeldes bleibt die Säkularfrequenz in z-Richtung im wesentlichen unverändert, während in r-Richtung eine Frequenzaufspaltung erfolgt. Das Sextupolfeld erzeugt eine starke nichtlineare Resonanz bei einer Frequenz, die bei exakt einem Drittel der Speicherfrequenz liegt. Wenn nun eine Anregungsspannung phasengerecht und mit dieser Frequenz aufgegeben wird, wird die Ionenoszillation zunächst durch die diese Anregungsspannung vergrößert, was zu einem linearen Ansteigen der Säkularamplitude führt, dann wird die Oszillation exponentiell durch die Sextupolresonanz ansteigen. Die Hexapolresonanz kann daher für ein massenselektives Ausstoßen des Ions verwendet werden. Durch das Überlagern des Sextupolfeldes wird daher der Ejektionsprozeß verschärft. Gute Ergebnisse werden dabei erreicht, wenn der Anteil  $A_3$  des überlagernden Sextupolfeldes 2% des Quadrupolfeldes beträgt.

In Fig. 3 ist eine Elektrodenanordnung dargestellt, bei der sowohl ein überlagertes Oktupolfeld als auch ein überlagertes Sextupolfeld erzeugt worden sind, wobei der Oktupolanteil 2% und der Sextupolanteil 6% beträgt. Die Kombination der beiden überlagerten Felder hat zur Folge, daß die Vorteile beider Systeme in der Anordnung realisiert werden. Die Ionenverluste werden durch den Oktupol-Effekt vermindert, die nichtlineare Resonanz des Sextupolfeldes fördert den Ausstoß der Ionen und schärft den Ejektionsprozeß. Es wurde gefunden, daß die besten Ergebnisse erreicht werden, wenn der Anteil  $A_3$  des überlagerten Sextupolfeldes doppelt so groß ist wie der Anteil  $A_4$  des überlagerten Oktupolfeldes.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Endkappenelektrode
- 2 Endkappenelektrode
- 3 Ringelektrode
- 4 Äquatorebene
- 5 punktierte Linie (Quadrupolstruktur)
- 6 punktierte Linie (Quadrupolstruktur)

#### Patentansprüche

1. Ionenkäf-Massenspektrometer, auch Quistor oder Ionenfalle genannt, mit einer Ringelektrode und zwei Endkappenelektroden, Spannungsversorgungen zur Erzeugung eines ionenspeichernden HF-Quadrupolfeldes, Mitteln zur Erzeugung von Ionen der massenspektrometrisch zu untersuchenden Substanzen innerhalb oder außerhalb des Ionenkäfigs, gegebenenfalls Mitteln zur Einführung der Ionen in den Ionenkäf, Mitteln zum Nachweis solcher Ionen, die aus dem Ionenkäf austreten, dadurch gekennzeichnet, daß dem exakten Quadrupol-Potential

$$P_0 = (A_2/4z_0^2) \cdot (r^2 - 2z^2) \cdot [U - V \cos(\omega t)]$$

durch besondere Formgebung der Elektroden exakt oder näherungsweise ein Sextupol-Potential

$$P_1 = (A_3/4z_0^3) \cdot (3r^2z - 2z^3) \cdot [U - V \cos(\omega t)],$$

oder ein Oktupol-Potential

$$P_0 = (A_4/4z_0^4) \cdot (r^4 + 8z^4/3 - 8r^2z^2) \cdot [U - V \cos(\omega t)],$$

oder eine Linearkombination aus beiden überlagert ist, mit

$r$  = Abstand von der z-Achse,

$z$  = Abstand von der Ebene  $z = 0$ ,  
 $z_0$  = Abstand einer Endkappe vom Zentrum  $z = 0$ ,  
 $A_2$  = Stärke des Quadrupolfeldes,  
 $A_3$  = Stärke des Sextupolfeldes,  
 $A_4$  = Stärke des Oktupolfeldes,  
 $U$  = Wert der Gleichspannung,  
 $V$  = Scheitelwert der Wechselspannung,  
 $\omega$  = Kreisfrequenz der Wechselspannung, und  
 $t$  = Zeit.

2. Massenspektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, durch eine Überlagerung exakter Sextupol- und Oktupol-Felder durch eine Oberflächenform der Endkappenelektroden (1,2)  $r_k(z)$  und der Ringelektrode (3)  $r_r(z)$  nach den Gleichungen

$$r_k(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + e_k)})} \quad \text{und} \quad (15)$$

$$r_r(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + e_r)})} \quad (20)$$

gegeben ist, mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 d &= 4 \cdot z^2 - (3A_3/2A_4) \cdot z \cdot z_0 - (A_2/2A_4) \cdot z_0^2, \\
 e_k &= (2A_2/A_4) \cdot z_0^2 \cdot z^2 + (2A_3/A_4) \cdot z_0 \cdot z^3 - (8/3) \cdot z^4 + P_k, \\
 e_r &= (2A_2/A_4) \cdot z_0^2 \cdot z^2 + (2A_3/A_4) \cdot z_0 \cdot z^3 - (8/3) \cdot z^4 + P_r,
 \end{aligned} \quad (25)$$

wobei  $P_k$  und  $P_r$  proportional zu den gewünschten Spitzen-Wechselpotentialen an den Elektroden (1, 2 und 3) sind.

3. Massenspektrometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenformen der Endkappenelektroden (1, 2)  $r_k(z)$  und der Ringelektrode (3)  $r_r(z)$  nach den Gleichungen

$$r_k(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_k)})} \quad \text{und} \quad (35)$$

$$r_r(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_r)})} \quad (36)$$

gegeben sind, mit den Abkürzungen

$$d = 4 \cdot z^2 - (3A_3/2A_4) \cdot z \cdot z_0 - (A_2/2A_4) \cdot z_0^2, \quad (40)$$

$$f_k = (2A_2/A_4) \cdot z_0^2 \cdot (z^2 - z_0^2) + (2A_3/A_4) \cdot z_0 \cdot (z^3 - z_0^3) - (8/3) \cdot (z^4 - z_0^4), \quad \text{und}$$

$$f_r = (2A_2/A_4) \cdot z_0^2 \cdot (z^2 + z_0^2) + (2A_3/A_4) \cdot z_0 \cdot (z^3 + z_0^3) - (8/3) \cdot (z^4 + z_0^4). \quad (45)$$

4. Massenspektrometer nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß

$$0,002 < A_4/A_2 < 0,08, \quad \text{und}$$

$$0 < A_3/A_2 < 0,16 \quad \text{ist.}$$

5. Massenspektrometer mit überlagertem exaktem Sextupolfeld nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenform der Endkappenelektroden (1, 2)  $r_k(z)$  und Ringelektrode (3)  $r_r(z)$  nach den Gleichungen

$$r_k = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2 + g(z))} \quad \text{und} \quad (55)$$

$$r_r = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2 + g(z))} \quad \text{gegeben sind, mit}$$

$$g(z) = (A_2 + A_3)/(A_2 + 3 \cdot A_3 \cdot z/z_0), \quad \text{und} \quad (60)$$

$$0,001 < A_3/A_2 < 0,2.$$

6. Massenspektrometer nach Anspruch 1 mit genäherten Sextupol- und Oktupol-Feldern, dadurch gekennzeichnet, daß die Multipolfelder durch Oberflächenformen der Elektroden (1, 2, 3) nach den Gleichungen

$$z_k(r) = (w_r + (p_1 \cdot w_r) + (p_2 \cdot w_r^2) + p_3 \cdot w_r^3),$$

$z_k(r) = \{w_k + (p_1 \cdot w_k) + (p_2 \cdot w_k^2) + p_3 \cdot w_k^3\}$ , mit

$w_r = w_r(r) = ((r^2 - r_0^2)/2)$ ,

5  $w_k = w_k(r) = ((r^2 + r_0^2)/2)$ , und

$0 \leq p_1 \leq 0,2$  (grob genäherter Oktupol-Anteil), oder

10  $0 \leq p_2 \leq 0,2$  (genäherter Sextupol-Anteil), und/oder

$0 \leq p_3 \leq 0,2$  (besser genäherter Oktupol-Anteil), jedoch nicht  $p_1, p_2, p_3$  gleichzeitig verschwindend, erzeugt sind.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —



Fig.1

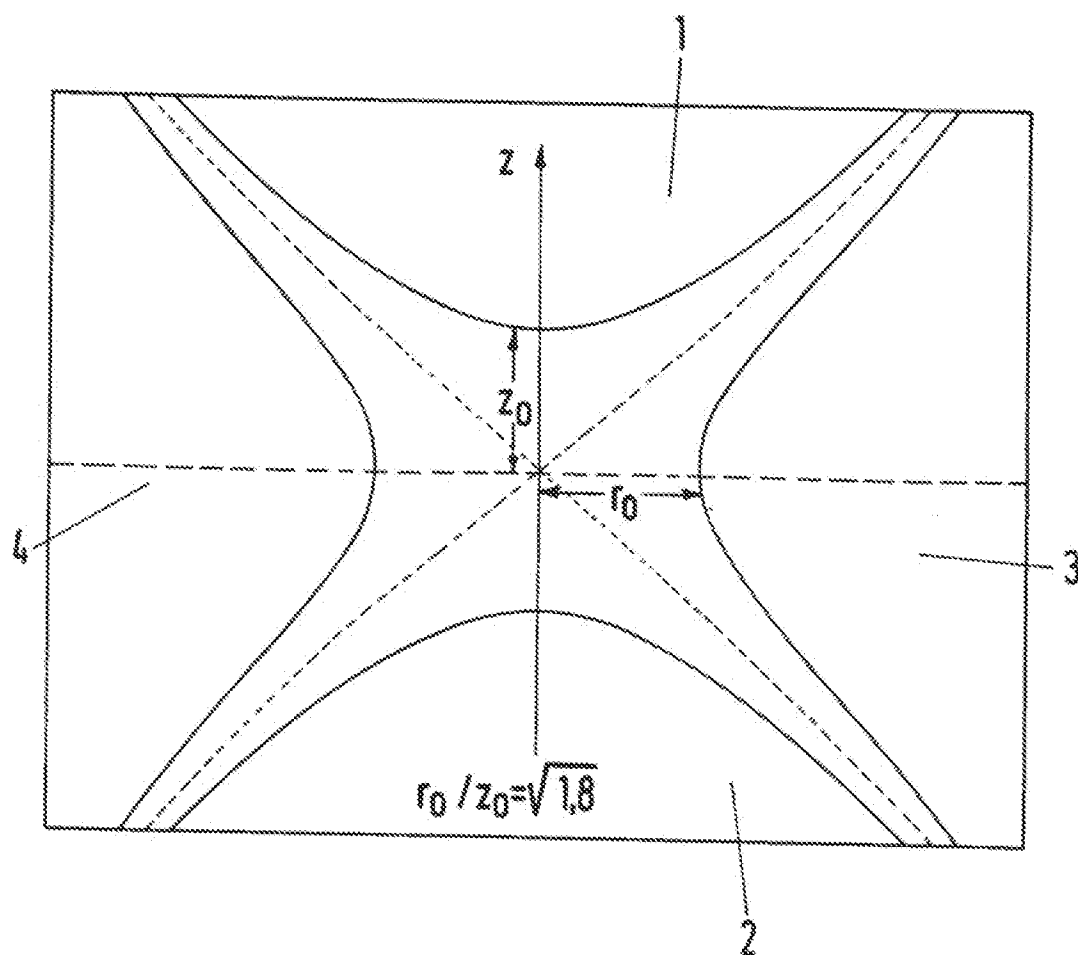


Fig. 2

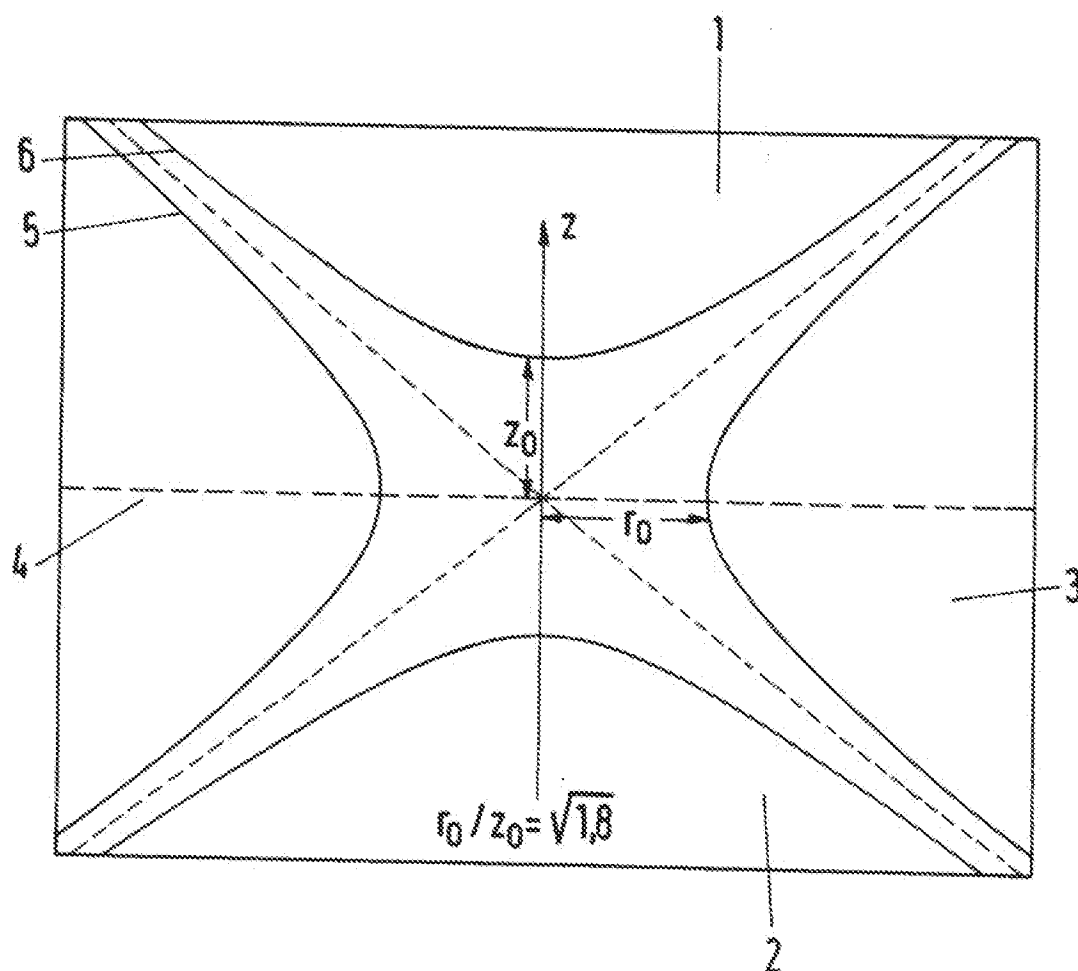


Fig.3

